

УДК 621.357.7

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕДНОМ И СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДАХ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

О.Л. МАТРУНЧИК^{1*}, М.А. БЕЛЯК¹, О.Л. СМЕРНОВА²

¹ *магистрант кафедры технической электрохимии, НТУ «ХПИ», Харьков, УКРАИНА*

² *доцент кафедры технической электрохимии, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ», Харьков, УКРАИНА*

^{*} *email: o.stein2015@yandex.ru*

Применение меди и серебра можно отнести ко всем областям профессиональной деятельности: к технике, медицине, косметологии, художественно-прикладному искусству. Что касается электрохимии, то с практической точки зрения наибольший интерес представляет поведение этих металлов в цианистых растворах, например, в гидрометаллургических процессах, в гальванотехнике. Однако растворы цианидов отличаются высокой токсичностью, что не способствует их применению в биотехнологиях. Альтернативой цианистым растворам являются растворы тиокарбамида, в которых медь и серебро образуют устойчивые комплексные соединения.

Поэтому установление основных закономерностей протекания электродных процессов на меди и серебре в органических электролитах является интересным и перспективным направлением в области современной электрохимии.

Целью данной работы было изучение кинетики реакций, протекающих на медном и серебряном электродах в комплексных тиокарбамидно-цитратных растворах.

Для выполнения экспериментальных исследований использовались электроды из чистого серебра (марки Ср 999,9) и чистой меди (марки ММ) с рабочей поверхностью 0,5 см². Вспомогательным электродом служил платиновый электрод (марка Пл 99,9) с поверхностью 2 см². В качестве электрода сравнения выступал хлорид-серебряный электрод.

Установлено, что введение в тиокарбамидные электролиты цитратной кислоты способствует стабилизации растворов, а поддержание кислого значения pH (3-4) влияет на активность растворения металлов при анодном процессе. С увеличением концентрации тиокарбамида и цитратной кислоты скорость растворения увеличивается, а стационарные потенциалы и потенциалы активации, регистрируемые на металлах, сдвигаются в область отрицательных значений.

Электродная поляризация при протекании анодной и катодной реакций на металлах в кислом тиокарбамидно-цитратном электролите неодинакова. Она меньше в случае окисления меди и больше – в случае её восстановления.

Таблица 1 – Стационарные потенциалы и потенциалы активации, регистрируемые на медном и серебряном электродах, $t = 25^{\circ}\text{C}$.

| Состав раствора | Cu | | Ag | |
|--|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| | $E_{\text{ст}}, \text{В}$ | $E_{\text{акт}}, \text{В}$ | $E_{\text{ст}}, \text{В}$ | $E_{\text{акт}}, \text{В}$ |
| 0,1 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ | - 0,29 | - 0,289 | - 0,12 | - 0,119 |
| 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ | + 0,16 | + 0,161 | + 0,61 | + 0,611 |
| 0,1 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ | - 0,30 | - 0,299 | - 0,15 | - 0,149 |

При анодной поляризации электродов происходит ионизация металлов с последующей химической стадией – ассоциацией катионных комплексов меди и серебра с молекулами тиокарбамида: $\text{Cu}^0 - 2\text{e}^- + \text{SC}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow [\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)]^{2+}$; $\text{Ag}^0 - \text{e}^- + 3 \text{SC}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow [\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3]^{2+}$.

Присутствие в растворах цитратной кислоты позволяет предположить, что ионы металлов связываются с цитрат-анионами с образованием комплексов смешанного типа. При изучении катодных процессов на меди и серебре была выявлена возможность осаждать на различных подложках в стационарных режимах светлые, плотные, компактные, мелкокристаллические покрытия.

Влияние скоростного режима при получении потенциодинамических зависимостей на скорость протекания электродных реакций указывает на то, что в кинетику этих реакций значительный вклад вносит непосредственно диффузионная кинетика, и скорость анодных и катодных процессов лимитируется концентрационными ограничениями на границе фаз “электрод-электролит”.

Анодное растворение и катодное восстановление металлов возможно в стационарных режимах электролиза с заданием постоянного тока или потенциала. Существенное различие в значениях потенциалов металлов в данных системах создает предпосылки для использования полученных результатов для разных технологических целей в получении и комплексной переработке цветного и драгоценного металлического сырья. Результаты являются отправной точкой для дальнейшего исследования катодных процессов на медном и серебряном электродах в кислых тиокарбамидных растворах, частично согласуются с ранее известными данными, а кроме того имеют элементы научной новизны, делающие их достаточно перспективными.

Список литературы:

1. Подчайнова, В. Н. Аналитическая химия меди / В. Н. Подчайнова, Л. Н. Симонова. // М.: Наука. – 1990. – 280 с.
2. Пятницкий, И. В. Аналитическая химия серебра / И. В. Пятницкий, В. В. Сухан. // М.: Наука. – 1975. – 264 с.
3. Бек, Р. Ю. Исследование электроосаждения золота, серебра и меди из тиомочевинных и цианистых электролитов на обновляемом электроде: автореф. дис. на соискание уч. степени докт. хим. наук: спец. 02.00.05 “Электрохимия” / Р. Ю. Бек // – М. – 1978. – 32 с.